

⑫特許公報(B1) 昭55-26204

①Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和55年(1980)7月11日

D 01 F 6/84  
1/02  
C 08 G 63/18  
A 41 G 3/00

CAE

6768-4L  
6768-4L  
7102-4J  
6865-3B

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑭難燃性ポリエステル繊維の製造法

審 判 昭51-3314  
⑮特 願 昭45-102865  
⑯出 願 昭45(1970)11月21日  
⑰発 明 者 江寄為丸  
倉敷市安江550  
⑱発 明 者 平野豊  
倉敷市酒津1652  
⑲出 願 人 株式会社クラレ  
倉敷市酒津1621番地  
⑳代 理 人 弁理士 本多堅  
㉑引用文献  
特 公 昭49-44009(JP, B1)

発明の詳細な説明

本発明はポリエステル系合成かつらに通した光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族系ポリエステルは力学的性質がすぐれているため各方面で広範囲にかつ多量に使用されているが、合成かつら用繊維としては従来ほとんど使用されなかつた。その理由として、まずポリエステルの構成元素が炭素、水素、酸素であるため本質的に可燃性であることがさけられず一度着火すれば激しく延焼するという欠点を有していること、次に、染色性が一般に不十分で常圧ではほとんど染色ができず高圧染色を必要としそのためかつら用繊維に必要な熱セットのための温度を従来、合成かつら用繊維として多く用いられてきたモダクリル系繊維に比して大巾に高くしなければならず、従来の装置、条件などがそのままでは使用できないこと、第3に天然の毛髪に比して、熔融紡糸して得られるポリエステルでは合成繊維独特の光沢があつて、かつらにした場合不自然な感じを強く受けることなどによるものと考えられる。

従来芳香族ポリエステル繊維に難燃性を付与するためにリン、ハロゲンなどの元素を有する化合物を使用すればよいことは知られているが現在採用されているのは織布や綿布に表面加工するいわゆる後加工方式のみであつて風合が劣つていたり、洗たくなどにより効果が低下するなど耐久性の低いものしか得られていない。そこでポリエステルの合成完結前にポリエステルにハロゲンあるいはリンの化合物を添加することにより後加工方式による欠点をなくするための研究も行なわれているがまだ満足すべきものは得られていない。その最大の欠点の一つは難燃性が付与できても着色分解などが激しくて衣料用、家庭用繊維などとしてとうてい使用に耐ええないという点にある。

またポリエステル繊維は一般に高圧染色を必要とすることが知られている。しかるにかつら用繊維は染色後髪型にするために熱セットを行なう必要がある。従つてなるべく低温で熱セットを行なえることが操業性、市場性上きわめて重要なことになる。またポリエステル繊維の光沢を改良するための種々の添加剤も知られているが難燃性を付与するための化合物を添加する場合には、光沢改良剤の付与条件により、重合性が非常に異なり最適条件のあることが実験の結果認められたのである。本発明者らはこれらの点を解決して良好なる光沢と従来よりも低温にて充分なる染色性を有する繊維をうる方法を鋭意研究した結果本発明に到達したものであり以下その方法について詳細にのべる。

本発明は基本となる芳香族系ポリエステルの合成完結前に芳香核上の水素が塩素または臭素で1個または2個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を2個有する芳香族系の化合物(1)の1種または2種以上と第3成分とを添加加熱してポリエステルの合成を完結し、ついで周期律表第Ⅱ族aに属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または2種以上と沸点がポリエステルの融点

3

以上であるリンの酸またはエステル<sup>1</sup>の1個または2種以上とを十分に混合してスラリー状にしたのち系に添加し、混和せしめたのち紡糸、延伸することを特徴とする光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

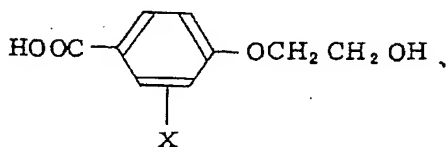
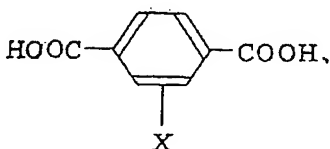
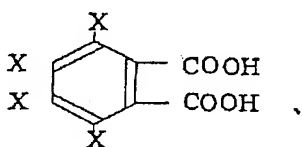
本発明において基本となるポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン2・6ジカルボン酸、1・2ビス(P-カルボキシフェニル)エタン、2・2-ビス(P-カルボキシフェニル)プロパン、ジフェニルカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはそれらのエステル類と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン1・4ジメタノールなどのジオール化合物とから合成されるポリエステルである。

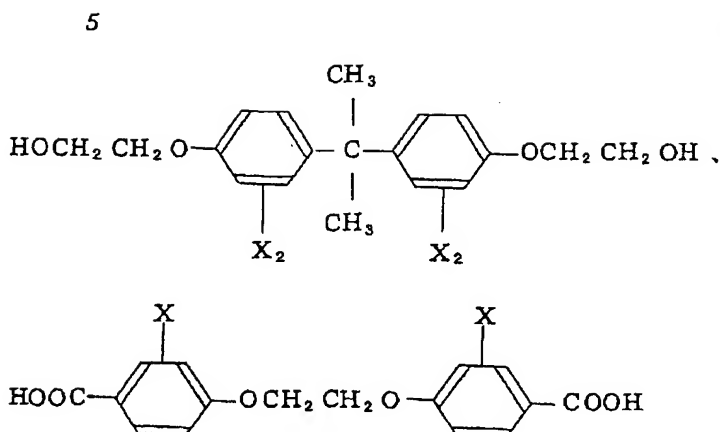
また、本発明における第3成分とは、基本となる芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオール化合物とから芳香族系ポリエステルを製造する際に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して5~40モル%の割合で添加するものであり、その例として、アジピン酸、セバチン酸などの脂肪族ジカルボン酸類またはそれらのエステル類、ポリアルキレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、メトキシポリアルキレングリコール、ビスフェノールAなどのグリコール類、パラ(β-ヒドロキ

4

シエトキシ)安息香酸、3-メトキシ-4(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸などのオキシカルボン酸類、スルホイソフタル酸などがある。また基本となる芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオール化合物以外の前記芳香族ジカルボン酸類およびグリコール類なども第3成分となり得る。また本発明のポリエステルにはその紡糸時に6ナイロン、66ナイロンなどのポリアミド、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドなどの混入もしくは複合したものでもよい。

以上にのべた基本となるポリエステルの合成方法はすでに公知であるが、本発明の合成法においては基本となるポリエステルの合成が完結する以前に第3成分と先述の化合物(I)を添加したのち合成反応を完結し、ついでポリエステルの融点以上の沸点を有するリン化合物と艶消剤として、周期律表第II族a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩をスラリー状で添加し混和せしめて紡糸することを特徴とするが、さらに詳細に説明すれば、本発明における化合物(I)は基本となるポリエステルと反応することにより主鎖中にハロゲンを含むことを目的として添加される。化合物(I)としては、下記化合物が好適に使用される化合物の具体例として挙げられる。





およびこれらの上記カルボン酸の低級アルキルエステル、ハロゲン化フタル酸などの場合は無水物をも含む。(ただしXはハロゲン。)

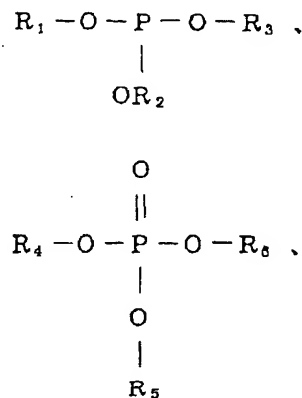
ただし、テトラクロロビスフェノールAおよびテトラブロムビスフェノールAはエステル結合生成が完全ではなく、基本となるポリエステル中に結合しにくいいため他の化合物(I)に比べ難燃性を付与することができない。

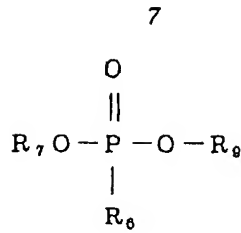
本発明において化合物(I)がハロゲン置換された芳香族系の共重合しうる化合物であることは次の知見に基づく。すなわちまず第一に脂肪族炭素に結合するハロゲンはポリエステルの合成反応条件下においては不安定でポリエステルの着色するばかりか、重合反応速度も低下させるなど不適当であるに対し、芳香族炭素に結合するハロゲンでは着色が少ない、重合反応を抑制することがないということ。第二には添加する化合物の大部分が、ポリエステル中に共重合して存在するのでなければ充分なる難燃性を付与することができないということである。すなわち、得られたポリエステルの成形後加工さらに使用中に該化合物が成形物から脱落し添加物の効果を有効かつ持続的に発揮させることができないということと共に、実際に燃焼試験を行なった結果では、共重合したものではないとすれば難燃性を十分に付与できないことが研究の結果認められたのである。

本発明において、化合物(I)の添加量は基本となるポリエステルに対し、導入されるハロゲン量が1～15% (重量) となるように選定される。もし化合物(I)のみの添加で基本となるポリエステル

に難燃性を付与しようとするれば導入されるハロゲン量は約15%以上のような多量のものが必要であり、その場合えられたポリエステルは着色することがあり、また軟化点が大巾に低下し形態安定性が劣るなど実用性が低下する欠点がある。本発明において導入されるハロゲン量が1～15%とくに3～10%が好適であるのは実に以下にのべるリン化合物との併用により相乗効果が現われることの発見によるものである。ハロゲンの種類としては塩素よりも臭素の方が難燃性に及ぼす効果が大きいので同一導入量では後者の方がより難燃性のポリエステルとなる。したがって、同一の難燃性を付与せしめるためには後者よりも前者の方がより多くの導入量が要求されるのは当然である。

本発明におけるリン化合物は基本となるポリエステル中にリンを含有させることを目的として添加される。リン化合物は次式に示されるようなものである。

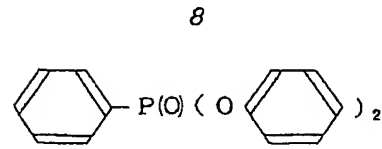
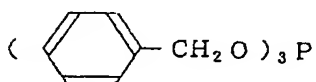
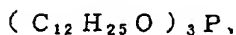
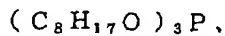
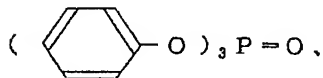
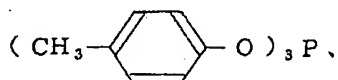
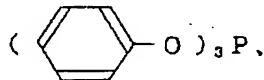




(ただし上式において $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は同一分子内で同一または相異なるアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基または水素、 $\text{R}_9$ はアリール基である。ここでアリール基とはフェニル基またはアルキルフェニル基である。)

リン化合物は基本となるポリエステルに対してリンの量が0.05～2.5%の範囲とくに好適には0.1～2%の範囲で使用される。もしかりにリン化合物のみで基本となるポリエステルに難燃性を付与するためにはリンの量で3%以上の大量を使用せねばならず、そのときにはポリエステルの着色、副反応等がきわめて大きく、実用性のある成形物を得ることができない。

リン化合物はすでに規定したとおりであるがより具体的に例示すれば下記の化合物が好適に使用されるものとして挙げられる。



5 本発明において第3成分と共重合することの目的は、繊維の熱処理条件をやわらげ容易な条件および簡単な装置により種々の目的の用途に適したものを得るという点にある。たとえば本発明の主な目的物質である合成かつら用繊維は繊維束をたとえば金属製の管にまきつけて110～130℃程度の温度で熱セットを行なう必要があるが従来のポリエステル繊維では、染色を120℃前後の水の沸点以上の温度で行なっているため110～130℃程度では充分な熱セットができず、さらに高温にする必要がある。このことは従来合成かつら用繊維として多く使用されてきたモダクリル系繊維に適用されている熱処理条件や装置が使用できず、より困難な条件、装置を採用しなければならずその結果、市場性が非常に制限されてしまいう結果とならざるを得ないのである。

これらの困難に対して本発明者らは芳香族ポリエステルに第3成分の所定量を共重合させ、水の沸点以下の温度、すなわち常圧下で延伸、染色を行なわせることにより従来のモダクリル繊維の熱セットとはほぼ同等の条件で十分なる熱セットを与えることができるに至ったのである。

共重合成分としては、前述のような種々の化合物を用いることができるが、その共重合比は基本ポリマーの酸成分に対して5～40モル%、好ましくは10～30モル%用いられる。共重合成分が少量の場合は水の沸点以下の染色条件で良好な染色ができないし、又逆に多量の場合は繊維自身の物性が低下して充分なる力学的性能、耐久性などが不足して実用性が少なくなるので好ましくない。合成されるポリエステルはその融点が190～240℃の範囲になるように第3成分の量をコントロールすべきである。より好ましい融点は210～230℃であつて、後処理と得られる物性において最も適当である。

40 合成されたポリエステルから実用繊維を得るための条件は次の通りである。即ち、ノズルより吐出されて紡糸原糸とされたあとまず55～100℃の温度の水浴にて3～5倍程度延伸される。延伸温度は高くない方が好ましく65～80℃がよ

9

り適当である。低温では繊維性能が不十分なものしかできないし、また高温にしすぎるとスーパー  
ドローを起こし所定の繊維物質が得られない。こ  
うして得られた延伸糸は要すればひき続いて染色  
されるがその温度は70～100℃にて実施され  
るのがよい。染色は糸条体を保持する際に自由収  
縮を許す条件下で行なうよりも定張もしくは数%  
の制限収縮下で行なう方がすぐれた形態を保持し、  
かつ次の熱セットを有効に効かせることができる。  
染色温度は延伸温度と同等もしくはやや高い目の  
温度で行なうのがよい。

染色操作が常圧下で行なえるということは、操  
業上きわめて有利である。染色法としてはカセ、  
ケーキ状などができるがローラー間でトウ状で連  
続的に処理することもできる。

染料としては分散、ナフトール、塩基性染料等  
ポリエステル染色に使用されるものであるなら  
なんでも使用できるが、分散染料が一般的に使用  
しやすい。

こうして染色された繊維は必要に応じて、染色  
温度よりも高い温度すなわち80～160℃、好  
ましくは110～130℃の温度で熱処理される。  
この熱処理はたとえば合成かつら用繊維の場合に  
は適当なカールを与えるためのものであつて、金  
属製の管に巻つけて行なわれる。こうして得られ  
た繊維は難燃性、すぐれた形態安定性、深い色調  
を有すると共に、人毛に類似したすぐれた光沢を  
有するので、合成かつら用繊維として有用である。  
その他、本発明の繊維はカーペット、カーテンレ  
ースなど難燃性が要求されるインテリア用途にも  
適している。

本発明において第一に特徴とするところは、化  
合物(I)と第3成分とをポリエステルの合成反応が  
終了する以前に添加して基本ポリエステル中に共  
重合させ、反応が終了したあとでリン化合物をス  
ラリー状で添加混合せしめて紡糸するというところ  
にある。本発明のように、ハロゲン化合物とリン  
化合物とを併用するときには、化合物(I)および  
リン化合物をポリエステルの合成反応の終了する  
以前に、エステル交換またはエステル化反応もし  
しくは前重合と呼ばれる低重合度ポリエステルを合  
成する段階のあとにおいてほぼ同時に添加する方  
法も採用することが出来るが、この方法においては  
リン化合物を多量に使用する場合にしばしば

10

ポリマーに着色が生じた副反応によるポリエー  
テルの生成とポリエーテルによる融点の低下、染  
色堅牢度の低下、重合速度の低下、ポリマーの分  
岐化あるいは添加物の系外への留出による有効利  
用の低下など好ましくない結果をもたらすことが  
あり、したがってきわめて注意深い合成反応の管  
理が必要となる。しかるに本発明の方法によつて  
は上記のような方法の有する欠点をほとんど解決  
されうることが見い出された。すなわちポリマー  
の着色は防止され、ポリエーテルの副成は著しく  
減少しゲル化傾向もなくなり添加物の系外への留  
出もほとんどなくなり、よりすぐれた難燃効果を  
与えることができるのである。

本発明におけるリン化合物はポリエステルの特  
成反応終了後に添加混合せしめるのであるから、  
少なくともポリエーテルの融点よりも高い沸点を  
有する化合物であることが必要である。ただし、  
加圧下にリン化合物を添加する方法を採用する場  
合には、ポリエステルの融点より20℃程度低い  
沸点を有する化合物であつても使用することがで  
きる。

本発明においてはリン化合物は重合反応終了後  
に添加するのであるから、リン化合物で失活する  
重合触媒たとえばZn、Mn、Ca、Mg、Cd、  
Coなどを含む化合物であつても十分に使用す  
ることができる。もちろん、エステル交換反応後に  
エステル交換触媒をリン化合物で失活させるとい  
う従来の公知の方法も本発明の方法と同時に使用  
してなんらさしつかえはない。

本発明において第二に特徴とするところは、本  
発明のポリエステルに天然毛髪に類似した光沢と  
接触感を付与するために、周期律表第Ⅱ族(a)に  
属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の1種または  
2種以上を基本ポリエステルに対し0.05～10  
重量%となる量とを前述のリン化合物とスラリー  
状にして系に添加することにある。周期律表第Ⅱ  
族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩をポリ  
エステルに添加することは例えば特公昭43-  
12013号などにおいて知られたことであるが、  
添加は均一分散をはかるためにポリエステルの重  
合前に行なわれるかあるいはベレットの溶融押出  
時に粉末状でブレンドする方法がとられるのが通  
常である。しかるに、本発明により得られるハロ  
ゲン化された共重合成分を有するポリエステルの

11

においては光沢改良剤を重合前に添加した場合にはほとんど重合が停止してしまふ。また、ポリマーも黄色から褐色に著しく着色するなど多くの困難のために実施が困難である。また重合後のポリマーに粉末状の光沢改良剤をそのまま添加しても分散が不十分となり紡糸延伸工程での支障が大きくまた光沢斑の原因ともなる。またペレットに光沢改良剤をドライブレンドする方法は重合直結紡糸方式の場合には採用できないのは当然である。

本発明者は、光沢改良剤をポリエステルに添加するに際して、重合性をそこねることなく白度も低下させずかつ十分なる分散性と均一な光沢を付与するための方法について検討を重ねてはじめて本発明の方法に到つたものである。すなわち本発明の方法はポリエステルの重合反応の終了後リン化合物と光沢改良剤とを十分に混合してスラリー状にしたのち系に添加することにより前記目的を十分に達成せられることの発見によるものである。リン化合物と光沢改良剤とは適当な混合装置により混ぜることができる。この場合リン化合物は液体状態にあることが必要である。こうして混合せられたリン化合物と光沢改良剤はラインミキサーその他を用いて系内に添加される。

光沢改良剤として周期律表第Ⅱ族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩が使用され、その添加量は0.05～10重量%であり、好ましくは1～5重量%である。添加量が多すぎることは実質上光沢に及ぼす効果が少ない上リン化合物との混合が不十分となり系内への分散性が低下するため不適当である。ただし周期律表第Ⅱ族(a)に属する金属のうちベリリウムおよびラジウムは實際上使用が困難である。また、金属炭酸塩、塩化物は無水物がのぞましく結晶水を有するものは添加前に熱処理して無水形にしておくのがよい。光沢改良剤の具体例としては、 $MgCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ などであり、 $BaCl_2$ 、 $CaCO_3$ が最も適当である。光沢改良剤は前述したようにリン化合物と混合して使用するのが適当であるが、本発明効果をそこなわないかぎりにおいて、実質上不活性であるような物質を光沢改良剤と共に添加することができる。

例えば少量のエステル化合物、ポリエチレングリコール、パラフィンなどである。

12

本発明のポリエステルには光沢改良剤の他に、従来使用されてきた酸化チタン、カオリンなどのような艶消剤、帯電防止剤、原染用ピグメント、酸化防止剤、熱安定剤などを本発明の効果をそこなわぬ範囲にて併用することができる。

以下実施例により本発明をさらに説明する。なお実施例中の(カ)はポリマーをテトラクロルエタンとフェノールの等量混液中に1g/dlになるように溶解し、30℃で測定した値である。

#### 10 実施例1～3および比較例1～2

テレフタル酸ジメチル500g、エチレングリコール440g、アジピン酸ジメチル80g、酢酸亜鉛0.2g、酸化チタン0.2gを反応器に仕込み190℃で4時間エステル交換を行なつたのち第1表に示したような化合物(I)を所定量仕込み、さらに0.25gの三酸化アンチモンを加えて270℃で4時間、1mmHgの減圧下で重合反応を完結させた。重合の最終は270℃で行ない反応終了後リン化合物と塩化バリウムの微粉末10gとを混合してスラリー状にしたのち添加混和せしめついで直ちに反応器下部の紡糸口金から紡糸した。この原糸を70℃の水浴で4.7倍延伸したあと融点、難燃性などを測定し、結果を比較例と共に第1表に示した。本実施例におけるリン化合物の系中での残存率は約80%であつた。

実施例、比較例における難燃性能の評価は太デニールの原糸を約45°下方に傾けてマツチにて着火し、そのときの燃焼性を定性的ではあるが比較したものである。

また難燃性の尺度であるコイル法による接炎回数とは、水平面から45°の傾きをもつて設置された銅線コイル中に、引き揃えて入れられた長さ10cm、重さ1gの試料繊維束の下端にガスの火焰で着火し、焰を取り去つたのち自己消火したら、また接炎して着火するという操作を繰返して、9cmの長さまで燃焼させるのに要した接炎回数のことである。この回数が多い程難燃性ということになる。

臭素を有していてもエステル形成性基を有さない化合物を添加したものでは十分な難燃性が得られない。

また白度は可視分光光度計により450mμにおける繊維反射率(%)を求め白色(%)とする。

第 1 表

	化合物 (I)	ハロゲン (重量%)	リン化合物	P (重量%)	$[\eta]$ (dl/g)	融点 (℃)	着 色
実施例 1	テトラブロムフタル酸無水物	5	亜リン酸トリフェニル	0.3	0.50	232	白
2	"	7.5	"	"	0.49	230	白
3	テトラクロルフタル酸無水物	10	亜リン酸トリラウリル	0.25	0.50	233	白
比較例 1	テトラブロムブタン	5	亜リン酸トリフェニル	0.3	0.48	235	黄
2	テトラブロムビスフェノールA	5	"	"	0.47	235	黄 褐

	白 度 (%)	難燃性能	接 炎 回 数 (回/10cm)
実施例 1	75	もえにくい	3.1
2	73	もえにくい	3.4
3	72	もえにくい	3.2
比較例 1	44	炎をあげてよくもえる	1.4
2	32	炎をあげてよくもえる	1.3

## 比較例 3

実施例 1 においてリン化合物をエステル交換後に化合物(I)と同時に仕込み、そのうち三酸化アンチモン 0.25g を用いて重合反応を完結させたのち紡糸した。得られた紡糸原糸は実施例 1 で得られた糸とはほぼ同程度の難燃性を示したが黄色(白度 43%)に着色しておりまた、ポリマーの $[\eta]$ は 0.45 dl/g で、融点は 200℃ と低く多量のエーテル体の副成がみられた。またリン化合物の系中での残存率は約 20% と低かった。

## 比較例 4

実施例 3 において比較例 3 と同様リン化合物を

エステル交換後化合物(I)と同時に仕込みそのうち重合反応を完結させた。得られたポリマーは実施例 3 で得られたポリマーにくらべて黄色(白度 40%)に着色しており $[\eta]$ は 0.43 dl/g で、また融点も 195℃ と低かった。

## 実施例 4～5 および比較例 5～9

テトラブロムフタル酸無水物と亜リン酸トリフェニルを用いて、その仕込値を種々変えた場合の品質についてしらべた。重合条件、化合物の添加条件は実施例 1 と同様にして行なった。

結果を第 2 表に示した。

第 2 表

	Br (重量%)	P (重量%)	$\eta$ (dl/g)	融点 ( $^{\circ}$ C)	着色	白度 (%)	難燃性能	接炎回数 (回/10cm)
比較例 5	0	0	0.65	238	白	72	炎をあげてよくもえる	1.2
6	7.5	0	0.52	235	淡黄	41	少しもえにくい	2.2
7	10	0	0.48	232	黄	43	かなりもえにくい	2.6
8	0	0.5	0.52	235	灰黄	41	よくもえる	1.5
9	0	1.0 <sup>*</sup>	0.47	235	灰黄	40	少しもえにくい	2.1
実施例 4	7.5	0.5	0.50	233	白	70	もえにくい	3.2
5	10	0.5	0.51	230	白	70	もえにくい	3.6

## 実施例 6

実施例 1 と同様の条件でただ光沢改良剤として塩化バリウムに代りに炭酸カルシウム（白石カルシウム株式会社製ハクエンカ C C）を、重合後、リン化合物と混合してスラリー状にしたのちポリマーに対して 3 重量% 添加し紡糸した。延伸後 95 $^{\circ}$ C で分散染料で染色みた糸は人髪によく似た光沢を有していた。

## 比較例 10

実施例 6 と同じようにしてポリマーを合成する際、炭酸カルシウムをエチレングリコールのスラリーとして重合前に添加した。1mmHg の減圧下に 270 $^{\circ}$ C、4 時間重合を行なったが重合度 $[\eta]$ が 0.30 と低く紡糸が困難であり、またポリマーはかなり黄色（白度 40%）を帯びていた。

## 実施例 7 および比較例 11

テレフタル酸ジメチル 500g、エチレングリコール 400g、ネオペンチルグリコール 50g、酢酸亜鉛 0.2g、酸化チタン 0.5g を反応器に仕込み 180 $^{\circ}$ C で 4 時間エステル交換を行なったのちテトラブromフタル酸無水物を 56g、三酸化アンチモンを 0.25g 加えて 270 $^{\circ}$ C で 4 時間、1mmHg の減圧下で重合反応を完結させ $[\eta]$ が 0.57dl/g のポリマーを得た。反応終了後、亜リン酸トリメチル 12g に塩化バリウム 2g をよく混合してスラリー状にしたのち糸に添加し十分に混和させたのちに、反応器直下に設けられたノズルから紡糸した。この紡糸原糸を 70 $^{\circ}$ C の水浴中 4.3 倍延伸したあと 98 $^{\circ}$ C で 3% 収縮を許す条

件下で染色試験を行なったところ良好な染色性を示した。染料としてはアメリカンブラック CMC を使用した。染色後の繊維を 25mm の直径のアルミニウム管にまきつけ 107 $^{\circ}$ C で 30 分間熱風乾燥機中で処理したところ良好なカールを繊維に付与することができた。

## 比較例 12

実施例 7 の比較のためにネオペンチルグリコールを共重合しない $[\eta]$ が 0.55dl/g のポリエステルを合成した。この糸を 70 $^{\circ}$ C で 4.2 倍延伸したあと同様に染色試験を行なった。その結果、染色性は不良であつた。そこで 120 $^{\circ}$ C にて染色したところ良好に染色されたが、これを十分に熱セットするには少なくとも 140 $^{\circ}$ C の温度が必要であつた。

## ⑦特許請求の範囲

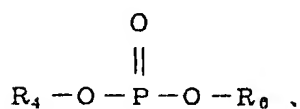
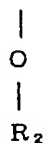
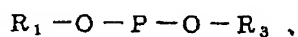
1 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル類とジオール化合物から芳香族系ポリエステルを製造するに際し、該ポリエステルの合成完結前に芳香

核上の水素が塩素または臭素で 1 個または 2 個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を 2 個有する芳香族系の化合物の 1 種または 2 種以上を基本となるポリエステルに対し導入される該ハロゲン量が 1~15 重量% となる量と、第 3 成分を芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して 5~40 モル% とを添加したのちポリエステルの合成を完結し、ついで周期律表第 II 族(a)に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の 1 種または 2 種以上を基本ポリエステルに対し

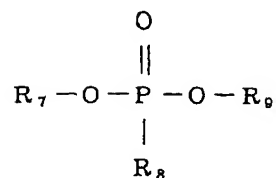


17

0.05～10重量%となる量と、下記の式で表わされかつ沸点がポリエステル融点以上であるリンの酸またはエステルの1種または2種以上を基本となるポリエステルに対し導入されるリンの量が0.05～2.5重量%となる量とを十分に混合してスラリー状にしたのち系に添加し混和せしめそののち紡糸、延伸することを特徴とする光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製造法。



18



(ただし  $R_1 \sim R_7$ 、 $R_9$  は同一分子内で同一または相異なるアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基または水素、 $R_8$  はアリール基であり、  
10 ここでアリール基とはフェニル基またはアルキルフェニル基である。)

15

20

## **Summary of Japanese Pat. No. S55-26204**

本発明は、ポリエステル系合成かつらに適した、光沢のすぐれた難燃性ポリエステル繊維の製法に関する。

This invention relates to methods of manufacturing flame-retardant polyester fibers of superior luster, for application in synthetic polyester wigs.

本発明の難燃性ポリエステル繊維の製法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル類とジオール化合物から芳香族系ポリエステルを製造するに際し、この芳香族系ポリエステルの合成完結前に、

芳香核上の水素が塩素または臭素で 1 個または 2 個以上置換されていて、しかもエステル結合形成性基を 2 個有する芳香族系の化合物の 1 種または 2 種以上と、第 3 成分とを添加、加熱して芳香族系ポリエステルの合成を完結し、

ついで、周期律表第 II 族 (a) に属する金属の塩化物もしくは炭酸塩の 1 種または 2 種以上と、沸点がポリエステルの融点以上であるリン酸またはエステルの 1 種または 2 種以上とを十分に混合してスラリー状にした後、前記合成完結後の芳香族系ポリエステルに添加し、混合せしめ、その後、紡糸、延伸する。

In a flame-retardant polyester fiber manufacturing method of the present invention, in producing an aromatic polyester from an aromatic dicarboxylic acid or an ester thereof, and a diol compound, prior to conclusion of the aromatic polyester synthesis:

one or not fewer than two of the hydrogen atoms on the aromatic ring is replaced with a chlorine or a bromine atom, and one or not fewer than two aromatic compounds having two esterifying groups, and a third ingredient are added and the mixture is heated to conclude the aromatic polyester synthesis;

subsequently, one or not fewer than two chlorides or otherwise carbonates of a metal belonging to Group II(a) in the periodic table, and one or not fewer than two phosphoric acids or esters whose boiling point is not less than the melting point of the polyester are mixed sufficiently to render the mixture into slurry form, after which the slurry is added to and intermixed with the aromatic polyester following conclusion of its synthesis, and thereafter the product is spun and drawn into filaments.